

Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 62-157602

Laid-Open Date: July 13, 1987

Application No. 61-79875

Application Date: April 7, 1986

Applicant: Kaneka Corporation

Title: Hard Carbon Film

#### Claims

1. A hard carbon film containing 0.01 to 20 atm% of Group IV<sub>A</sub> element, the hard carbon film being deposited onto a metal substrate by a method of forming a film using plasma or ion.

6. A hard carbon film according to Claim 1, wherein the hard carbon film is formed by mixing gas of a compound containing Group IV<sub>A</sub> element into gas of a compound containing carbon, and then using one of a DC plasma CVD method, an RF plasma CVD method, an RF-DC mixed plasma CVD method and a DC-RF mixed plasma CVD method in which a magnetic field orthogonal to a field is provided on a substrate.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-157602

⑤Int.Cl. <sup>4</sup> H 01 B 3/00 C 23 C 14/46 16/30 16/50	識別記号 F - 8623-5E 6554-4K 6554-4K 6554-4K	庁内整理番号 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 8 頁)	④公開 昭和62年(1987)7月13日
--	--	-----------------------------------	----------------------

⑤発明の名称 硬質カーボン膜

⑥特願 昭61-79875

⑦出願 昭61(1986)4月7日

優先権主張 ⑧昭60(1985)4月18日 ⑨日本(JP) ⑩特願 昭60-83137  
 ⑧昭60(1985)9月20日 ⑨日本(JP) ⑩特願 昭60-209620  
 ⑧昭60(1985)9月20日 ⑨日本(JP) ⑩特願 昭60-209621

⑪発明者 山本 憲治	神戸市垂水区塩屋町6-31-17
⑪発明者 中山 威久	神戸市垂水区舞子台2-9-30-1020
⑪発明者 太和田 善久	神戸市北区大池見山台14-39
⑫出願人 鐘淵化学工業株式会社	大阪市北区中之島3丁目2番4号
⑬代理人 弁理士 朝日奈 宗太	外1名

月 日 本 申 請

~10000である特許請求の範囲第1項記載の硬質カーボン膜。

1 発明の名称

硬質カーボン膜

2 特許請求の範囲

- 1 プラズマまたはイオンを用いた製膜方法により金属基板上に堆積させたⅣ<sub>A</sub>族元素を0.01~20atm%含む硬質カーボン膜。
- 2 Ⅳ<sub>A</sub>族元素がシリコン、ゲルマニウムおよびスズよりなる群からえらばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の硬質カーボン膜。
- 3 金属基板がSUS、Cu、Cu合金、Al、Al合金、Ni、ZnまたはZn合金製の基板である特許請求の範囲第1項記載の硬質カーボン膜。
- 4 硬質カーボン膜が表面ピッカース硬度500~10000である特許請求の範囲第1項記載の硬質カーボン膜。
- 5 硬質カーボン膜が表面ピッカース硬度1000

6 硬質カーボン膜が炭素を含む化合物のガス中にⅣ<sub>A</sub>族元素を含む化合物のガスを混入させ、DCプラズマCVD法、RFプラズマCVD法、RFおよびDC両者混合のプラズマCVD法または基板上に電界と直交する磁界をもったDC、RF両者混合のプラズマCVD法によって形成された硬質カーボン膜である特許請求の範囲第1項記載の硬質カーボン膜。

7 炭素を含む化合物が、メタン、エタン、エチレン、四フッ化炭素、アセチレンまたはベンゼンであり、Ⅳ<sub>A</sub>族元素を含む化合物が、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiF<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SiH<sub>3</sub>F、GeH<sub>4</sub>、Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、GeF<sub>4</sub>、GeCl<sub>4</sub>、GeH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、GeH<sub>3</sub>F、SnCl<sub>4</sub>、SnH<sub>4</sub>、SnCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、SnF<sub>4</sub>である特許請求の範囲第6項記載の硬質カーボン膜。

8 硬質カーボン膜が10~5000Åの厚さで、さらにその上にⅣ<sub>A</sub>族元素を実質的に含まないカーボン膜が形成される膜である特許請求の

範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項または第7項記載の硬質カーボン膜。

9 硬質カーボン膜がダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素からなる特許請求の範囲第1項記載の硬質カーボン膜。

### 3 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は絶縁材料である硬質カーボン膜に関する。

#### [従来の技術]

最近、イオンビーム蒸着、イオンビームスパッター、CVD、プラズマCVDなどの方法により、ダイヤモンド、ダイヤモンド状炭素、*i*-カーボンなどからなる高硬度のカーボン膜が合成され、硬質絶縁材料として注目を浴びている。

なおダイヤモンド状炭素とはダイヤモンドとアモルファスカーボン、ダイヤモンドとグラファイトあるいはダイヤモンドとグラファイト

ゲステン、モリブデン、CuWなどのばあいには、剝離しにしくいという傾向がある。

本発明は、この剝離の問題を解決し、付着力を大きくし、内部応力を減少させること、さらに硬質カーボン膜の堆積速度を増加させることを目的としてなされたものである。

#### [問題点を解決するための手段]

本発明は、プラズマまたはイオンを用いた製膜方法により金属基板上に堆積させたⅣ<sub>A</sub>族元素を0.01~20atm%含む硬質カーボン膜に関する。

#### [実施例]

本発明に用いるプラズマまたはイオンを用いた製膜方法としては、たとえばイオンビーム蒸着法、イオンビームスパッター法、スパッターカーボン法、プラズマCVD法などの方法があげられるが、これらの方法に限定されるものではない。これらの方法の中では大面積化が容易である、装置が単純であるなどの点からプラズマCVD法が好ましく、とくに炭素を含む化合物のガス中

とアモルファスカーボンとが混合している膜のことである。

プラズマCVD法などにより高硬度のカーボン膜を作製するばあい、炭化水素の化合物とH<sub>2</sub>またはAr、Heなどの不活性ガスとの混合ガスのプラズマ分解などにより、高硬度のカーボン膜を基板上に堆積させている。

#### [発明が解決しようとする問題点]

このようにして製造される高硬度のカーボン膜は、内部応力が大きく、基板に対する選択性がある。たとえば結晶シリコン、ダイヤモンド、タンゲステン、モリブデン、CuWなどからなる基板に対する付着性はよいが、汎用性のあるSUS、Al、Al合金、Cu、Cu合金、Ni、Zn、Zn合金製の基板に対しては内部応力が大きく、付着力が小さく、剝離が起こったりして寿命が短くなるなどの問題がある。つまり一般的な傾向として、熱膨脹率の大きなAl、Cu、Cu合金、SUS製の基板などのばあいには、剝離しやすく、ダイヤモンドなどと熱膨脹係数の近い結晶シリコン、タン

ゲステン、モリブデン、CuWなどのばあいには、剝離しにしくいという傾向がある。

本発明は、この剝離の問題を解決し、付着力を大きくし、内部応力を減少させること、さらに硬質カーボン膜の堆積速度を増加させることを目的としてなされたものである。

これらは問題点を解決するための手段

本発明は、プラズマまたはイオンを用いた製膜方法により金属基板上に堆積させたⅣ<sub>A</sub>族元素を0.01~20atm%含む硬質カーボン膜に関する。

[実施例]

本発明に用いるプラズマまたはイオンを用いた製膜方法としては、たとえばイオンビーム蒸着法、イオンビームスパッター法、スパッターカーボン法、プラズマCVD法などの方法があげられるが、これらの方法に限定されるものではない。これらの方法の中では大面積化が容易である、装置が単純であるなどの点からプラズマCVD法が好ましく、とくに炭素を含む化合物のガス中

にⅣ<sub>A</sub>族元素を含む化合物のガスを混入させ、DCプラズマCVD法、RFプラズマCVD法、RFおよびDC両者混合のプラズマCVD法または基盤上に電界と直交する磁界をもったDC、RF両者混合のプラズマCVD法によって硬質カーボン膜を形成するのが好ましい。

これらは問題点を解決するための手段

本発明に用いる金属基板としては、たとえばSUS、Cu、CuとAl、Zn、Cd、Ge、Ti、Ag、Siなどの金属との合金、Al、AlとMn、Mg、Mg-Si、Si、Cu-Mgなどの金属や合金との合金、Ni、Zn、ZnとPb、Fe、Cd、Sn、Alなどの金属との合金、W、Mo、HCなどから製造された基板が好ましい例としてあげられるが、これらのうちでは汎用性のあるSUS、Cu、Cu合金、Al、Al合金、Ni、Zn、Zn合金製の基板が安価である、入手しやすい、加工しやすい、大面積のものが作製でき、かつ作製しやすいなどの点からより好ましい。

本発明の硬質カーボン膜中にはⅣ<sub>A</sub>族元素が

含有されている。

前記Ⅳ<sub>A</sub>族元素としては、シリコン、ゲルマニウム、スズなどがあげられ、これらは膜中に2種以上含有されていてもよい。これらはいずれも膜の内部応力を緩和し、金属に対する付着性をよくするなどの働きをする。

本発明の硬質カーボン膜にはⅣ<sub>A</sub>族元素が0.01~20atm%、好ましくは0.01~15atm%、さらに好ましくは0.01~10atm%、ことに好ましくは0.1~5atm%、とくに好ましくは1~3atm%含有される。

Ⅳ<sub>A</sub>族元素が1種膜中に存在するばあい、シリコンでは0.01~20atm%、ゲルマニウムでは0.01~15atm%、スズでは0.01~10atm%、2種以上存在するばあい、それぞれの元素含量は最大量以下でその合計量が20atm%以下である。

Ⅳ<sub>A</sub>族元素含有量が0.01atm%未満になると従来の高硬度のカーボン膜と差がなくなり、従来のカーボン膜を金属基板上に形成したばあいに生ずる問題と同様の問題が生ずる。一方、Ⅳ<sub>A</sub>

一般に炭素源および水素源として用いられる炭化水素を用いずに、CF<sub>4</sub>、CF<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>Hなどの含フッ素系の炭化水素を用いたばあいには、膜中に水素と同時にフッ素も存在する膜がえられる。また、CCl<sub>4</sub>、CCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>などの含塩素系の炭化水素を用いたばあいには、塩素、水素の両方が存在する膜となる。膜の硬度という点からすると、塩素を含む膜は硬度が小さく、水素のみあるいは水素とフッ素とを含む膜がよい。膜中のフッ素の量が原子の数で水素の量の5倍以上になると膜の剥離の問題が生じる傾向にある。

たとえば硬質カーボン膜中にシリコンおよびゲルマニウムが含まれるばあいのシリコン含量としては10atm%以下、ゲルマニウム含量としては10atm%以下であることが好ましく、他方のⅣ<sub>A</sub>族元素含量にもよるが、シリコン含量が10atm%をこえたり、ゲルマニウム含量が10atm%をこえたりすると硬度が低下するなどの傾向が生じる。

このような本発明の硬質カーボン膜は、通常

族元素含有量が20atm%をこえると、付着力が減少したり、絶縁性が低下したり、硬度が減少したり、内部応力が増加したりして好ましくない。

好ましい膜中のⅣ<sub>A</sub>族元素原子量は基板の種類、基板の表面状態、Ⅳ<sub>A</sub>族元素の種類などによって異なり、たとえばSUS基板でシリコンを含有するばあいには0.01~10atm%である。

本発明の硬質カーボン膜の厚さにはとくに限定はないが、プラズマまたはイオンを用いた製膜方法により製造するため、10Å~100μm、さらには20Å~30μm程度の厚さが実施可能な範囲と考えられる。

本発明の硬質カーボン膜の前記Ⅳ<sub>A</sub>族元素以外の成分としては、従来の高硬度のカーボン膜を形成する成分である炭素、水素、膜表面にある酸素などがあげられ、それぞれの硬質カーボン膜中に占める割合としては、水素は0~20atm%、好ましくは0~5atm%、酸素は0~5atm%、好ましくは0~0.1atm%程度である。

ダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素から形成されており、表面ビッカース硬度が500~10000程度、好ましくは1000~10000、さらに好ましくは2500~10000、絶縁性が10<sup>2</sup>~10<sup>10</sup>Ωcm、好ましくは10<sup>2</sup>~10<sup>10</sup>Ωcm、金属基板への付着力が5~200kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは20~200kg/cm<sup>2</sup>で、電子回路用絶縁基板、耐摩耗性表面コーティングなどの用途に好適に使用されうる。

また本発明の硬質カーボン膜をSUSのごとき金属基板上に10~5000Å、好ましくは20~2000Åの厚さで形成し、さらにその上にⅣ<sub>A</sub>族元素を実質的に含まないカーボン膜を形成して中間層として用いてもよい。このばあいには付着力の大きい中間層の働きで、金属基板および実質的にⅣ<sub>A</sub>族元素を含まないカーボン膜を付着性よく形成できるという効果がえられる。

本発明の硬質カーボン膜のシリコン含量は膜全体に均一である必要はなく、勾配をもつてもよく、バターン状であってもよく、膜全体として所定の含量になっていればよい。

つぎに本発明の硬質カーボン膜の製法を具体的に説明する。

本発明の硬質カーボン膜は、通常、従来の高硬度のカーボン膜を形成させる際に使用するメタン、エタン、エチレン、四フッ化炭素、アセチレンまたはベンゼンなどの炭素を含む化合物の1種または2種以上のガスと、H<sub>2</sub>またはAr、Heなどの不活性ガスとからなる混合ガスに、さらにSiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiF<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>またはSiH<sub>2</sub>Fなどのシリコンを含む化合物、GeH<sub>4</sub>、Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、GeF<sub>4</sub>、GeCl<sub>4</sub>、GeH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>またはGeH<sub>2</sub>Fなどのゲルマニウムを含む化合物、SnH<sub>4</sub>、SnF<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、SnF<sub>2</sub>H、SnCl<sub>4</sub>、SnF<sub>2</sub>H<sub>2</sub>などのスズを含む化合物のガス1種以上を微量添加して反応させて形成せしめられる。もちろん、従来の高硬度のカーボン膜を作製するのに使用するガス組成になるように炭素を含む化合物のガスや不活性ガスなどを用いなくてもよいことは当然のことである。

炭素を含む化合物のガスに対するVA族元素を含む化合物のガスの添加割合にはとくに限定

プラズマCVD法により行なうと、通常のRFプラズマCVD法でえられる膜よりも硬度も電気抵抗率も大きくなり好ましい。

このように微量のVA族元素の存在により付着性がよく、膜の剥離が生じなくなる詳細なメカニズムは解明されていないが、VA族元素が何らかの形で、たとえば炭素にはSP<sup>3</sup>、SP<sup>2</sup>、SP混成という各種の混成形体があるが、シリコン、ゲルマニウム、スズではSP<sup>3</sup>混成が支配的で、シリコン、ゲルマニウム、スズが膜成長段階でSP<sup>3</sup>結合を保有し、核成長に寄与するというような形で膜の内部応力を小さくしたり基板との密着性、つまり付着力の向上につながったりすると考えられる。

本発明の硬質カーボン膜の製膜条件としては、たとえばCH<sub>4</sub> 1~50SCCM、SiH<sub>4</sub> 0.01~1SCCM、H<sub>2</sub> 10~500SCCM、反応室圧力0.1~4Torr、基板温度 室温~400°C、印加電圧 -200V~-1KV、電流0.05~6mA/cm<sup>2</sup>のDCプラズマCVD法のごとき条件や、CH<sub>4</sub> 1~50SCCM、GeH<sub>4</sub> 0.01~1

はなく、形成される硬質カーボン膜が所定の組成になるかぎり、どのような割合で使用してもよい。しかし、所定の組成にするためには、炭素を含む化合物のガスに対するVA族元素を含む化合物のガスの添加割合は容量で通常0.001~10%程度、好ましくは0.01~1%程度である。

たとえば炭素を含む化合物のガス中にVA族元素を含む化合物のガスを前記のような割合で混入させ、DCプラズマCVD法、RFプラズマCVD法、RFおよびDC両者混合のプラズマCVD法または基板上に電界と直交する磁界をもったDC、RF両者混合のプラズマCVD法などのプラズマCVD法によって本発明の硬質カーボン膜が形成されるばあいには、VA族元素の含量が所定の範囲に入り、付着力も良好で内部応力の小さい高硬度の膜が形成される。また膜中のVA族元素の含有量はESCAにて容易に求められる。

製膜を通常のプラズマCVD法で行なってもよいが、基板をカソードに設置し、基板にさらには-300V~-1KVの電圧を印加した前記ガスのDC

SCCM、H<sub>2</sub> 10~500SCCM、反応圧力0.1~10Torr、基板温度 室温~500°C、印加電圧-300V~-2KV、電流 0.14~6mA/cm<sup>2</sup>のDCプラズマCVD法のごとき条件が例示されうる。

さらに上記DCプラズマにRFを14~200mW/cm<sup>2</sup>程度加えることにより、絶縁性のものが付着したばあいでも放電が維持され、安定し、堆積速度も増加し、作製される膜の硬度も第2図に示すように増加する。

なお第2図は、CH<sub>4</sub> 40SCCM、H<sub>2</sub> 100SCCM、SiH<sub>4</sub> 0.1SCCM流し、SUS(ステンレス)基板をカソードにセットし、該基板上に反応圧力1Torr、基板温度350°Cで、第2図に示す範囲の印加電圧をかけて放電を起こして基板上に膜を堆積させる際に、100mW/cm<sup>2</sup>のRFをえたばあいとえないと堆積する膜のビッカース硬度が異なるとともに、印加電圧によても硬度が異なることを示すグラフである。SiH<sub>4</sub>のかわりにGeH<sub>4</sub>を用いたばあいにも第2図とほぼ同様のグラフがえられる。

さらに第3図はRFを加えたばあいと加えないばあいとで堆積する膜の付着力が異なるとともに、印加電圧によっても膜の付着力が異なることを示すグラフである。

また第4図、第5図および第6図は後記実施例7に示した条件にてSUS基板を用いて作製した膜のピッカース硬度と膜中のシリコン含量との関係、付着力と膜中のシリコン含量との関係および内部応力と膜中のシリコン含量との関係を示すグラフである。これらのグラフからシリコンを膜中に導入するとことで、内部応力は減少し、ピッカース硬度および付着力は増大することがわかる。しかし、シリコン含量が多くなりすぎると効果が少なくなってくる。

シリコンのかわりにゲルマニウム、スズを用いたときもゲルマニウム、スズの含量は異なるが、シリコンのはあいと同様の結果を与える。

膜の硬度という点からすると、同じDCの印加電圧ではメタンなどの反応ガスをH<sub>2</sub>にて低温度に希釈したほうが大きくなる。このばあい、メタ

第1図に示すようなプラズマCVD装置にSUS製の金属基板(1)をセットし、反応圧力1TorrでCH<sub>4</sub> 40SCCM、H<sub>2</sub> 200SCCM、SiH<sub>4</sub> 0.2SCCM流し、基板(1)に-500Vの高電圧を印加して放電を起こし、さらにRFを100mW/cm<sup>2</sup>印加して、基板温度350℃で基板上に膜を10000Åの厚さになるように堆積させた。なお第1図中の(2)は電極、(3)はDC電源、(4)はRFチョークコイルである。

堆積した膜はピッカース硬度6000、付着力50kg/cm<sup>2</sup>程度で、ESCAによる測定によると膜中に2atm%のシリコンが含まれていた。また電気抵抗率は10<sup>12</sup>Ωcm以上で摩擦係数は0.2と小さく、1ヶ月間の放置、室温から300℃までのサーマルサイクル100回によっても剥離しなかった。

一方、上記ガスからシランガスを除いて放電を起こして堆積させた膜は、取り出し直後あるいは1~3日間の放置により剥離が生じた。

#### 実施例2および比較例2

実施例1で用いたのと同様の第1図に示すよ

ンなどの炭化水素ガスを10容積%以下に水素で希釈すると、VA族元素を含む化合物、たとえばSiH<sub>4</sub>やGeH<sub>4</sub>やSnH<sub>4</sub>を入れないと膜成長はほとんど観察されないが、微量のSiH<sub>4</sub>やGeH<sub>4</sub>やSnH<sub>4</sub>(メタンに対して500ppm程度)を混入させたプラズマCVD法では膜成長が観察される。また作製した膜も非常に高硬度の膜となる。

前記説明においては前記プラズマCVD法で本発明の硬質カーボン膜を製膜するばあいについてのべたが、別のプラズマまたはイオンを利用した製膜方法によってえてもよい。

たとえばグラファイトをターゲットとして微量のVA族原子を含むガスとアルゴンガスとの混合ガスからなるプラズマから作製する反応性スパッター法あるいは反応性イオンビームスパッター法、イオンビーム蒸着法によってえてもよい。

つぎに本発明の硬質カーボン膜を実施例にもとづき説明する。

#### 実施例1および比較例1

うな装置を用いて硬質カーボン膜を作製した。基板としてAl合金であるAl-Si製の基板を用い、SUS製の基板のはあいと同様に基板をセットした。反応室圧力1Torr、基板温度350℃、CH<sub>4</sub> 40SCCM、H<sub>2</sub> 100SCCM、SiH<sub>4</sub> 0.1SCCM流し、基板(1)に-200V~-1kVの負の電圧を印加して放電を起こして膜を堆積させた。さらにRFパワーを100mW/cm<sup>2</sup>印加したばあいについても膜を堆積させた。

作製した膜の表面ピッカース硬度と印加電圧との関係およびRFパワーをさらに印加したばあいの表面ピッカース硬度との関係を第2図に示した。図に示したように約-800Vまでは印加電圧とともに表面硬度が増加し、約-800Vをこえると飽和する傾向にあった。膜中のシリコン量はESCAで調べると、印加電圧の大きさにかかわらず約2atm%であった。また膜の付着強度は、第3図のような結果になった。

一方、シランを用いないばあいには、実施例1と同様にして膜を堆積させて取出すと、直後

あるいは1~7日間の放置により剥離が生じた。

#### 実施例3

基板としてSUS製の基板を用い、第1図に示すのと同様の装置で基板表面に電界と直交する磁界をかけうる装置を用いて硬質カーボン膜を作製した。磁界の強さを200ガウスにし、CH<sub>4</sub>、40SCCM、H<sub>2</sub>、200SCCM、GeH<sub>4</sub>、0.2SCCM、基板温度350°C、DC電圧-250V、RFパワー-100mW/cm<sup>2</sup>を印加して、反応圧力1Torrで膜を作製した。膜の堆積速度は10Å/secであった。作製した膜の厚さは10000Åであった。この装置を用いると、電界と直交する磁界の存在により、低印加電圧で高密度のプラズマを形成することができた。

作製した膜中には2atm%のシリコンが含まれており、膜の表面ピッカース硬度は7000、付着力は90kg/cm<sup>2</sup>、電気抵抗率は10<sup>11</sup>Ω cm、摩擦係数は0.20、-60°Cから300°Cの1000回のサーマルサイクルによっても剥離は見られなかった。

#### 実施例4および比較例3

第1図に示すようなプラズマCVD装置にSUS製

反応室圧力が1TorrになるようにCH<sub>4</sub>を10、SCCM、H<sub>2</sub>を200SCCM、GeH<sub>4</sub>を0.05SCCM流し、基板に-400Vの電圧を印加し、RFパワー-100mW/cm<sup>2</sup>、磁場強度400ガウス、基板温度300°CにてSUS製基板上に膜を2μmの厚さになるように堆積させた。堆積速度は3Å/secであった。

堆積した膜のピッカース硬度は8000で天然ダイヤモンドとはほぼ同等の値であり、付着力は40kg/cm<sup>2</sup>で膜中に2atm%のゲルマニウムを含んでいた。電気抵抗率は10<sup>12</sup>Ω cm以上で、摩擦係数は0.2と小さく、1ヶ月間の放置、実施例4と同様の熱サイクル1000回でも剥離しなかった。

上記ガスからGeH<sub>4</sub>を除いて放電を起こしたばかり、基板に膜付着は認められなかった。このことからゲルマニウムが核成長に重要な役割を演じていることが推察される。

#### 実施例6

基板としてSUS製の基板を用い、第1図に示すのと同様の装置で基板表面に電界と直交する

の金属基板(1)をセットし、反応圧力1TorrでCH<sub>4</sub>、40SCCM、H<sub>2</sub>、200SCCM、GeH<sub>4</sub>、0.2SCCM流し、基板(1)に-500Vの高電圧を印加して放電を起こし、さらにRF 100mW/cm<sup>2</sup>を印加して、基板温度350°Cで基板上に膜を3μmの厚さになるよう堆積させた。堆積速度は2Å/secであった。

堆積した膜はピッカース硬度6000、付着力50kg/cm<sup>2</sup>程度で、膜中に1.5atm%のゲルマニウムを含んでいた。また電気抵抗率は10<sup>13</sup>Ω cm以上で摩擦係数は0.2と小さく、1ヶ月間の放置、-55°C×30分間、+200°C×30分間を1サイクルとして1000サイクルの熱サイクル試験によつても膜の剥離はなかった。

一方、上記ガスからGeH<sub>4</sub>を除いて放電を起こして堆積させた膜は、取出し直後あるいは1~3日間の放置により剥離が生じた。

#### 実施例5および比較例4

第1図に示すのと同様の装置で基板上で電界と直交する磁界の存在するようにした装置を用いて膜を作製した。

磁界をかけうる装置を用いて、硬質カーボン膜を作製した。

CH<sub>4</sub>を20SCCM、H<sub>2</sub>を200SCCM、SnH<sub>4</sub>を0.1SCCM流し、基板温度350°C、磁場強度200ガウス、DC電圧-280V、RFパワー-50mW/cm<sup>2</sup>、反応圧力1Torrなる条件で膜を堆積させた。膜の堆積速度は7Å/secであった。

えられた膜中のスズ含量は2atm%、膜の表面ピッカース硬度は6000、付着力は80kg/cm<sup>2</sup>、電気抵抗率は10<sup>13</sup>Ω cm、実施例4と同様のサーマルサイクル(1000回)で剥離を生じなかった。

#### 実施例7

基板としてSUS製の基板を用い、第1図に示す装置と同様の装置を用いて硬質カーボン膜を作製した。

反応圧力1Torr、基板温度350°C、RFパワー-100mW/cm<sup>2</sup>、DC電圧-500Vなる条件で、CH<sub>4</sub>を40SCCM、H<sub>2</sub>を200SCCM、SiH<sub>4</sub>を第1表に示す量流し、1μmの厚さの膜を堆積させた。

作製した膜中のシリコン含量は第1表のとお

りであった。

第 1 表

No.	a	b	c	d	e	f
SiH <sub>4</sub> 流量 (SCCN)	0.05	0.1	0.2	0.3	1	5
膜中のSi含量 (atm%)	0.5	1	2	4	8	14

えられた膜について膜中のシリコン含量とピッカース硬度、付着力、内部応力のそれぞれとの関係を測定した結果をそれぞれ第4図～第6図に示す。

なおシリコンを含まない膜も上記と同様にして作製したが、SUS基板上から膜が剥離し、評価不可能であった。

#### [発明の効果]

本発明の硬質カーボン膜は内部応力が小さく、剥離しにくく、硬質で電気絶縁性および金属基

板への付着性が良好である。それゆえ、汎用性のあるSUS製などの基板上に形成されたばあいには、電子回路用絶縁基板、耐摩耗性コーティングなどに好適に使用されうる。

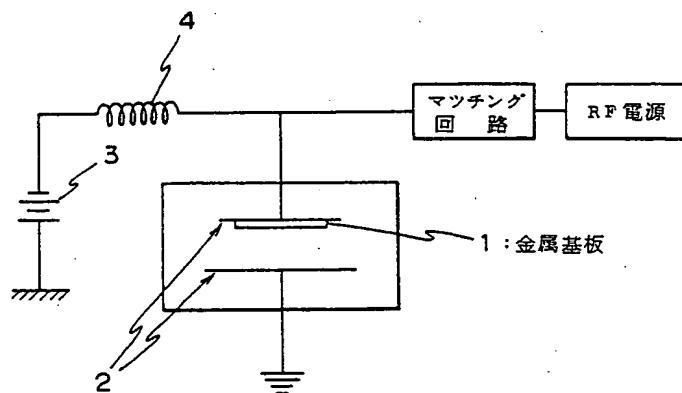
#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の硬質カーボン膜を製膜する際に用いるプラズマCVD装置の一例に関する説明図、第2図は本発明の硬質カーボン膜を製膜する際にRF電力を加えたばあいと加えないばあいとで堆積する膜のピッカース硬度が異なるとともに印加電圧によっても異なることを示すグラフ、第3図は本発明の硬質カーボン膜を製膜する際にRF電力を加えたばあいと加えないばあいとで堆積する膜の付着力が異なるとともに印加電圧によっても異なることを示すグラフ、第4図～第6図は実施例7でえられた膜に関する膜中のシリコン含量とピッカース硬度、付着力、内部応力のそれぞれとの関係を示すグラフである。

#### (図面の主要符号)

(1)：金属基板

#### 第1図



特許出願人

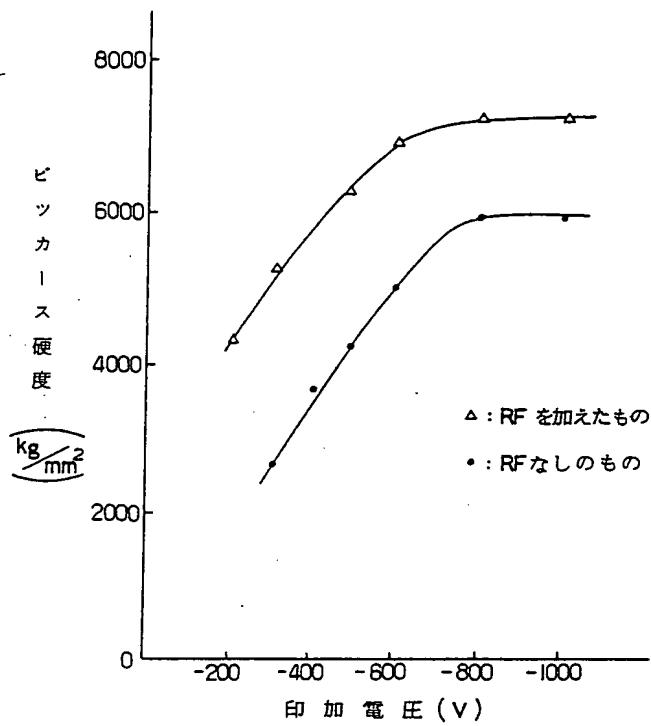
鍛淵化学工業株式会社

代理人弁理士

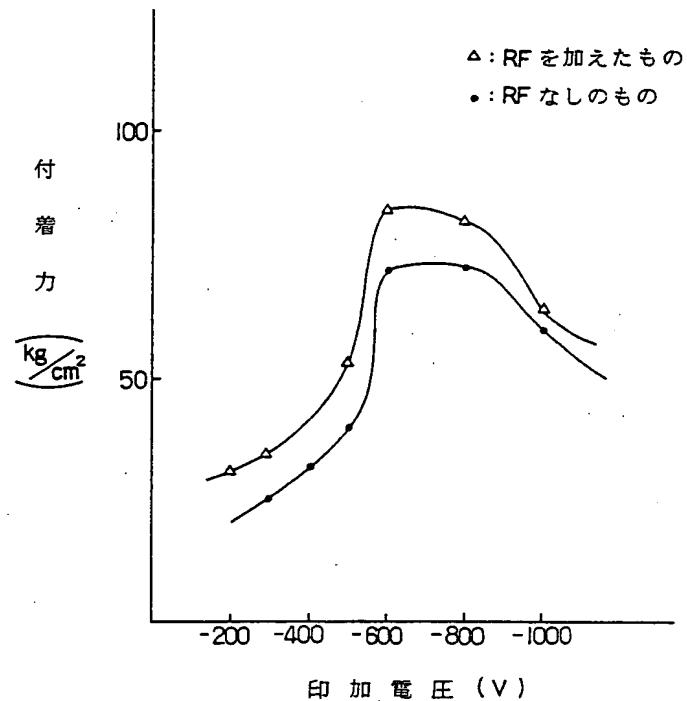
朝日奈 宗太 ほか1名



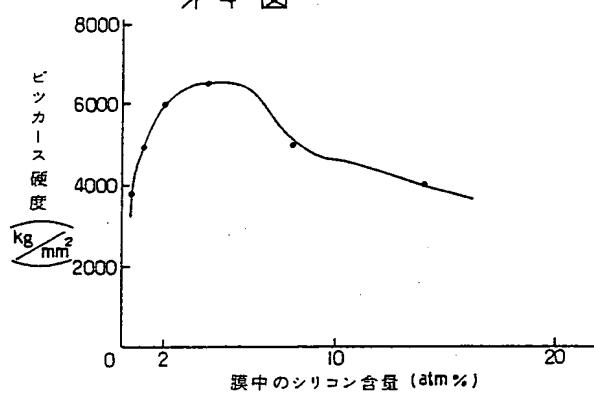
オ2図



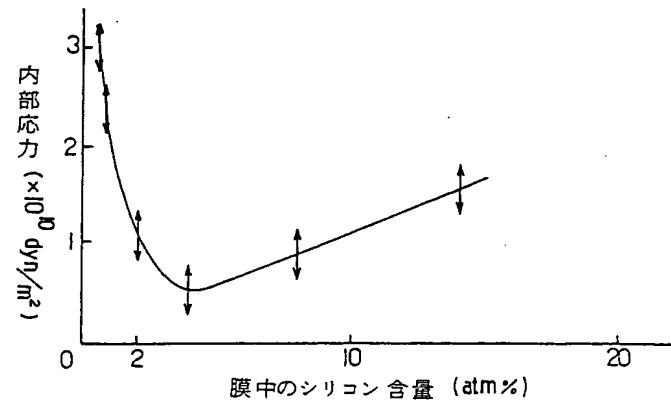
オ3図



オ4図



オ6図



オ5図

